FACULTE DE MEDECINE ET DE PHARMACIE DE LILLE

Année Scolaire
1928-1929

N° 93

THÈSE

POUR

LE DOCTORAT UNIVERSITAIRE

(Mention PHARMACIE)

présentée et soutenue le 7 Février 1929, à 16 heures

PAR

VANBOCKSTAEL (Léon-Charles-Henri)

Né le 25 Janvier 1904 à Lille

Sur une nouvelle série isomorphe de composés fluorés

Le Candidat répondra, en outre, aux questions qui lui seront adressées sur les différentes parties de l'enseignement pharmaceutique

JURY DE LA THÈSE

Président de la Thèse : M. VALLÉE

Suffragants : MM. E. GÉRARD
POLONOVSKI
MORVILLEZ

LILLE
IMPRIMERIE CENTRALE DU NORD
12, Rue Lepelletier, 12

1929

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LILLE

Année Scolaire
1928-1929

N° 93

THÈSE

POUR

LE DOCTORAT UNIVERSITAIRE

(Mention PHARMACIE)

présentée et soutenue le 7 Février 1929, à 16 heures

PAR

VANBOCKSTAEL (Léon-Charles-Henri)

Né le 25 Janvier 1904 à Lille

Sur une nouvelle série isomorphe de composés fluorés

Le Candidat répondra, en outre, aux questions qui lui seront adressées sur les différentes parties de l'enseignement pharmaceutique

JURY DE LA THÈSE

Président de la Thèse : M. VALLÉE

Suffragants : MM. E. GÉRARD
POLONOVSKI
MORVILLEZ

LILLE
IMPRIMERIE CENTRALE DU NORD
12, Rue Lepelletier, 12

1929

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Doyen : M. Ch. Dubois (I. ✪). — Assesseur : M. Gérard E. (✱ I. ✪)

Clinique médicale	MM. Carrière (✱, I. ✪),	professeur
	Combemale (O. ✱, I. ✪ M)	id.
Clinique chirurgicale	Gaudier (O. ✱, ⚷, I.✪,)	id.
	Lambret (C. ✱, I. ✪),	id
Clinique des mal. cutanées et syphilit.	Charmeil (✱, I. ✪),	id.
Clinique obstétricale	Bué (✱, I.✪),	id.
Pathologie interne et expérimentale et Clinique des maladies de l'appareil digestif	Surmont (✱, I. ✪, ✠),	id.
Pathologie externe et Clinique des maladies des voies urinaires	Potel (✱, ⚷, I.✪),	id.
Anatomie pathol. et Pathol. générale	Curtis (✱, I. ✪),	id.
Physiologie	Dubois (I.✪),	id.
Anatomie	Gérard (Georges)(I. ✪ ✠),	id.
Histologie	Debeyre (O.✱, ⚷, I.✪,✠),	id.
Chimie minérale et Toxicologie	Vallée (✱, I. ✪),	id.
Chimie organique	Polonovski (⚷, A. ✪).	id.
Matière médicale et Botanique	Fockeu (✱, I. ✪, ⚷, ✠),	id.
Pharmacie et Pharmacologie	Gérard (Ernest) (✱. I. ✪),	id.
Zoologie médicale et pharmaceutique	Desoil (✱, I. ✪ ⚷),	id.
Accouchements et Hygiène de la première enfance	Paucot (A. ✪),	id.
Clinique chirurgicale infantile et orthopédie	Le Fort (O, ✱, ⚷, I.✪, O. ✠),	id.
Clinique psychiatrique	Raviart (✱, I. ✪),	id.
Clinique médicale infantile	Carrière (✱, I. ✪),	id.
Thérapeutique	Minet (I. ✪),	id.
Médecine opératoire	Vanverts (✱, I. ✪).	id.
Hygiène et Bactériologie	Pierret (I. ✪),	id.
Médecine légale et Médecine sociale	Leclercq (✱, ⚷ I. ✪),	id.

Professeurs titulaires non pourvus de chaire

MM. Bedart (O.✱, I. ✪. ✠); Ingelrans (I. ✪). Morvillez (A.✪),

Cours complémentaires

Clinique ophtalmologique	MM. Gérard (G.), (I.✪,✠),	Chargé du Cours
Pathologie générale	Ingelrans (I. ✪),	id.
Clinique oto-rhino-laryngologique	Debeyre(M.) (O,✱, ⚷, I.✪),	id.
Crénothérapie et Climatothérapie	A. Duhot (A ✪)	id.
Chimie analytique	Polonovski (⚷I. ✪,),	id.
Physique pharmaceutique	Sonneville (A. ✪),	id.
Parasitologie	Lavier	id.
Cryptogamie	**Morvillez A ✪.**	**id.**
Deontologie	Bertin (✱, I. ✪),	id.

Doyens honoraires : MM. de Lapersonne (✱, I. ✪), Combemale(O.✠ I.✪,M),

Professrs honorres: MM. Moniez (O. ✱, I. ✪). Calmette (C. ✪), Lescœur (I✪,)

Baudry (✱, I. ✪. ✠), Dubar (O.✱,I.✪), Verdun (✱) Debierre✱ I✪)'

Agrégés en exercice :

MM. Duhot (A.✪). Gérard M. (⚷ I. ✪). Combemale P., Doumer (⚷) , E.Delannoy, Paquet (⚷ A ✪). Olivier (✱, ⚷, A.✪), Bertin (✱). Legrand (⚷), Swynghedauw (⚷), Lavier.

La Faculté a décidé que les opinions émises dans les dissertations qui lui seront présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend y attacher aucune approbation ni improbation. (Décision de la Faculté en date du 28 février 1878).

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A la mémoire de mon Grand-Père, Ernest SCHMITT,
Docteur ès Sciences,
Professeur de Chimie et de Pharmacie
à la Faculté Libre de Lille.

A ma Grand'Mère,

A mes chers Parents,

Bien faible témoignage de ma profonde affection.

A mon Oncle, le Docteur Charles SCHMITT,
Docteur ès Sciences.

A mon Frère, le Docteur Pierre VANBOCKSTAEL,
Ancien Interne des hôpitaux de Paris.

A mes Sœurs,

A mes Beau-Frère et Belle-Sœur,

A mes Amis,

A tous en affectueux hommage.

—o—

A Monsieur H. CARON,

Chevalier de St-Grégoire-le-Grand,

Professeur à la Faculté Libre des Sciences de Lille,

En témoignage de profonde reconnaissance pour son enseignement et ses précieux conseils au cours de ce travail qu'il m'a inspiré.

A Monsieur le Professeur VALLEE,

Chevalier de la Légion d'Honneur,

Pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de cette thèse.

A mes Maitres des Facultés Libres de Lille.

—o—

INTRODUCTION

L'examen microscopique des dépôts résultant de l'attaque du verre par l'acide fluorhydrique nous ayant révélé la présence constante de petits octaèdres d'une parfaite régularité, nous avons cherché à reproduire isolément ces cristaux afin d'en déterminer la composition. Nous y sommes parvenu et même nous avons pu préparer une série de composés renfermant des éléments différents et que nous avons tout lieu de considérer comme isomorphes, car ils se produisent dans les mêmes conditions, possèdent des formules analogues, cristallisent de la même façon et souvent mélangés.

Dans ce travail, nous indiquerons successivement l'origine du produit initial, les procédés permettant de l'obtenir tout à fait pur, ses propriétés, son analyse et la formule qui nous paraît devoir correspondre à sa composition.

Nous donnerons ensuite la préparation d'un certain nombre de corps isomorphes et enfin quelques applications analytiques basées sur la formation de ces composés.

Nous devons les plus vifs remerciements à Monsieur

le Professeur CARON, qui nous a accueilli dans son laboratoire et a mis à notre usage les appareils dont il disposait. C'est grâce à sa direction éclairée, à sa précieuse collaboration que nous avons pu mener à bien ce travail. Nous tenons à lui exprimer ici notre profonde reconnaissance.

Nous remercions aussi Monsieur le Professeur VALLÉE d'avoir bien voulu accepter la présidence de cette thèse, ainsi que des conseils qu'il nous a donnés au cours de son élaboration.

CHAPITRE I

Action de l'Acide fluorhydrique sur le verre

Lorsqu'on abandonne quelque temps de l'acide fluorhydrique commercial étendu d'eau dans un verre à expériences ou dans un tube à essais, il se fait un dépôt qui, examiné au microscope, révèle entre divers cristaux, des octaèdres du système cubique parfaitement réguliers. Avec des solutions très étendues d'acide fluorhydrique et par un contact prolongé, on observe à côté de ces octaèdres des plaques hexagonales et de beaux prismes hexagonaux isolés ou maclés par entrecoisement, formés vraisemblablement de fluosilicate de sodium. Mais le plus souvent les octaèdres ne sont accompagnés que de granulations ou de plaques sans formes cristallines déterminées.

Si dans cette expérience on remplace l'acide fluorhydrique commercial par de l'acide pur, les octaèdres ne se produisent pas. Ils proviennent donc, en partie du moins, des impuretés de l'acide.

Nous avons observé tout d'abord que l'addition à l'acide pur d'un peu d'acide sulfurique permettait de reproduire les cristaux. En plaçant par exemple dans un tube à essais 5 cc. d'eau et quelques gouttes d'acide fluorhydrique pur puis cinq à six gouttes d'acide sulfurique au 1/10, il se forme après quelque temps un dépôt

présentant au microscope une grande quantité d'octaèdres. Ceux-ci sont d'autant plus nombreux et plus gros que la proportion d'acide sulfurique est plus grande, jusqu'à une certaine limite toutefois.

Disons immédiatement qu'on peut baser sur ce fait un procédé très simple de recherche de l'acide sulfurique dans l'acide fluorhydrique commercial.

Cette impureté est très fréquente, comme on le sait. On conseille habituellement pour l'identifier d'évaporer 1 gr. d'acide complètement à sec au bain-marie. Le résidu est repris par 10 cc. d'eau et la solution obtenue, acidulée par deux gouttes d'acide chlorhydrique pur, ne doit fournir aucun trouble par addition d'une petite quantité de chlorure de baryum au 1/10. Il importe, pour effectuer cet essai, d'éliminer complètement l'acide fluorhydrique, celui-ci donnant avec le chlorure de baryum un précipité de fluorure de baryum assez difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le procédé que nous signalons, qui repose sur la formation d'octaèdres, est simple et permet de déceler de très petites doses d'acide sulfurique.

Nous avons cherché la sensibilité de la réaction, en ajoutant, dans une série de tubes à essais, à des volumes connus d'acide fluorhydrique étendu, des doses croissantes d'acide sulfurique normal. Nous avons observé d'une façon constante l'apparition des octaèdres dans l'attaque du verre par un acide fluorhydrique renfermant au moins 0 gr. 75 % d'acide sulfurique.

Cette dose est inférieure à celle qu'on trouve en général dans les acides commerciaux. Stahl, à qui l'on doit l'exposé du dosage des impuretés dans une série d'acides fluorhydrique industriels (1), a trouvé par l'analyse de

(1) Moniteur Scientifique, Août 1895, p. 602.

huit échantillons les quantités d'acide sulfurique suivantes :

	Densité	H F o o	SO^4H^2 o/o
Echantillon n° 1.....	1,234	33,5	1,6
» n° 2.....	1,244	48,6	1,9
» n° 3.....	1,247	48,6	0,8
» n° 4.....	1,253	48,1	4
» n° 5.....	1,264	44,3	0,8
» n° 6.....	1,264	51,1	1,4
» n° 7.....	1,282	54,2	1,2
» n° 8.....	1,299	42,2	0,8

Nous avons essayé aussi cette action de l'acide fluorhydrique commercial sur différents verres, notamment sur le verre de bohême. Les résultats sont les mêmes, sauf pour le cristal et le pyrex qui ne donnent jamais d'octaèdres.

Pour établir la composition de ces cristaux octaédriques, il nous fallait arriver à les préparer exempts de produits étrangers. Nous avons fait pour cela de multiples essais. Nous nous bornerons à relater succinctement ceux qui nous ont conduit à la solution du problème.

Par attaque du verre, même en variant les concentrations de l'acide fluorhydrique et les doses d'acide sulfurique, on obtient toujours des mélanges. En remplaçant le verre par de la silice et des sels de calcium, le chlorure par exemple, les cristaux cherchés deviennent plus abondants. Les résultats sont meilleurs encore en ajoutant à la préparation un peu de chlorure d'aluminium ou en remplaçant l'acide sulfurique par du sulfate d'aluminium ou de l'alun ; les précipités obtenus dans ces conditions sont presque uniquement formés d'octaèdres.

Cette addition d'un sel d'aluminium n'est pas toujours

nécessaire lorsqu'on utilise l'acide fluorhydrique commercial, celui-ci en renfermant très souvent en quantité suffisante.

On peut par exemple procéder ainsi : dans une capsule de platine, traiter 0 gr. 20 de silice par 1 gr. d'acide fluorhydrique pur à 40 % ; après dissolution et avant refroidissement de la liqueur ajouter 0 cc. 3 d'une solution de sulfate d'aluminium à 10 % et 2 cc. de chlorure de calcium à 15 %. Après quelques minutes on peut observer un dépôt qui, au microscope, ne révèle que des octaèdres.

Comme dans l'action de l'acide fluorhydrique sur la silice, il se produit de l'acide hydrofluosilicique; ces résultats nous ont conduit tout naturellement à substituer cet acide au précédent. La préparation devient alors plus facile et les rendements plus élevés.

L'acide fluosilicique commercial ordinaire à 40° est additionné d'une solution de chlorure de calcium ; la liqueur tiédie donne un précipité gélatineux qui est filtré. On ajoute alors au filtrat de l'alcool à 60° qui, généralement du moins, détermine la production d'un précipité formé uniquement de beaux octaèdres.

Ici encore, en substituant à l'acide commercial de l'acide pur que nous avons préparé — soit par le procédé habituel : action de l'acide sulfurique sur un mélange de fluorure de calcium et de silice avec condensation du fluorure de silicium produit dans l'eau, soit en décomposant du fluosilicate de baryum par de l'acide sulfurique étendu — les résultats sont négatifs. Mais l'addition d'un peu de sulfate d'aluminium ou d'alun détermine la formation des cristaux. L'expérience suivante à ce sujet est suggestive et démontre bien la double nécessité des sulfates et de l'aluminium.

Dans trois tubes à essais on place 1 cc. d'acide fluo-

silicique pur, 2 cc. de chlorure de calcium à 15 % et 5 cc. d'alcool à 60° :

le premier est additionné alors de 0 cc. 1 de SO^4H^2 normal ;

le second de quelques gouttes de solution de chlorure d'aluminium ;

le troisième à la fois d'acide sulfurique et de chlorure d'aluminium.

Au bout d'un certain temps il se forme dans le premier un dépôt d'aiguilles de sulfate de calcium ; le second ne donne aucune cristallisation ; le troisième montre uniquement des octaèdres.

Et ceci explique que les acides commerciaux qui renferment généralement, comme nous l'avons constaté, de l'acide sulfurique et de l'alumine, donnent le composé cherché, mais avec des rendements très inégaux, suivant les proportions de ces impuretés et quelquefois accompagné de sulfate de calcium quand la dose d'acide sulfurique est assez importante.

Les premiers produits que nous avons obtenus en quantité notable et suffisamment purs pour être examinés qualitativement furent préparés avec les proportions suivantes :

SiF^6H^2 ordinaire à 40°	50 cc.
SO^4H^2 au 1/10	2 cc.
$CaCl^2$ au 1/10	100 cc.

Après avoir chauffé légèrement et filtré la silice gélatineuse formée, la solution était additionnée de 500 cc. d'alcool à 60° et abandonnée 24 heures à la cristallisation. Nous obtenions ainsi 5 à 6 grs environ d'un produit parfaitement cristallisé et bien régulier ; mais ces résultats étaient variables, comme nous venons de le dire, suivant

l'acide employé et même certains échantillons ne fournissaient que des précipitations insignifiantes ou étrangères au corps cherché.

Ces divers essais et l'analyse qualitative du produit nous ayant prouvé la nécessité du sulfate d'aluminium, nous nous sommes arrêtés aux deux procédés de préparation que nous allons indiquer et qui nous ont fourni les composés ayant servi à l'analyse quantitative.

CHAPITRE II

Procédés de Préparation du Composé

Les produits utilisés pour cette préparation furent choisis aussi purs que possible de façon à éviter l'entraînement de sels étrangers qui ne seraient pas éliminés par lavage et viendraient ainsi troubler les résultats de l'analyse.

Voici ces réactifs :

1° Acide fluosilicique pur « pour analyses » à 10° B, de densité 1,08 et contenant 10 % de SiF^6H^2 ;

2° Acide fluorhydrique pur à 40 % ne laissant aucun résidu par évaporation et calcination ;

3° Chlorure de calcium cristallisé pur, $CaCl^2$, $6H^2O$, en solution à 15 % ;

4° Sulfate d'aluminium pur en solution à 10 %.

Ce dernier sel fut remplacé parfois par de l'alun de potasse ou d'ammoniaque ; mais ces composés sont moins recommandables, car ils peuvent contribuer à laisser des sels alcalins dans le produit, surtout lorsque la précipitation est déterminée par l'alcool.

1er Procédé de préparation.

Dans le premier procédé on provoque la cristallisation par l'alcool. Il suffit d'ajouter successivement dans un saturateur d'un litre :

50 cc. SiF^6H^2 à 10° B ;
100 cc. Solution de $CaCl^2$, $6H^2O$ à 15 % ;
10 cc. Solution de $(SO^4)^3Al^2$ à 10 % ;
200 cc. Alcool à 60°.

Par agitation il se forme rapidement un trouble. On abandonne à la cristallisation jusqu'au lendemain. La liqueur surnageante éliminée, le produit est transvasé dans un grand verre à pied et lavé par décantation un certain nombre de fois avec de l'alcool faible jusqu'à élimination des chlorures et des sulfates.

Lorsque les liqueurs de lavage ne réagissent plus avec l'azotate d'argent et l'azotate de baryum, on déshydrate les cristaux en les lavant d'abord à l'alcool fort, puis trois ou quatre fois à l'éther anhydre et on abandonne finalement à l'évaporation spontanée à l'air sec.

On ne peut en effet sécher le produit à l'étuve car il perdrait ainsi une partie de son eau de cristallisation.

Les proportions indiquées fournissent environ 2 gr. 50 d'un précipité uniquement formé de jolis octaèdres.

2me Procédé de préparation

La composition du produit établie, nous avons constaté qu'il était plus rationnel et plus simple de le préparer dans les conditions suivantes :

A de l'acide fluosilicique on ajoute de l'acide fluorhydrique, puis un peu d'une solution de sulfate d'aluminium

et finalement une solution de chlorure de calcium. Voici les proportions qui nous paraissent les meilleures :

Dans une grande capsule d'argent, pour éviter l'attaque du verre, on verse successivement :

50 cc. SiF^6H^2 à 10° B ;
4 cc. Solution d'HF à 40 % ;
15 cc. Solution de $(SO^4)^3Al^2$ à 10 % ;
100 cc. Solution de $CaCl^2$ $6H^2O$ à 15 %.

Il se fait rapidement un précipité qu'on laisse déposer une demi-heure. On décante, puis on lave et sèche comme précédemment.

Ce second procédé présente sur le précédent divers avantages : il est plus rapide et ne nécessite d'alcool que pour les lavages. La précipitation s'effectuant en l'absence d'alcool, on évite mieux la présence dans le produit de corps étrangers, tout particulièrement de sulfate de calcium que l'alcool fort peut faire cristalliser. Enfin, les rendements sont un peu plus abondants. On obtient en effet avec les quantités indiquées environ 4 grs d'un produit très homogène et aussi bien cristallisé que le précédent.

C'est la méthode qui convient également pour la préparation des sels isomorphes dont il sera question plus loin.

Il est important dans l'un ou l'autre de ces procédés d'employer les proportions indiquées et qui ont été déterminées expérimentalement. C'est ainsi que dans le premier, l'augmentation des doses de sulfate d'aluminium amènerait à côté des octaèdres une cristallisation de sulfate de calcium. Dans le second, un excès d'acide fluorhydrique rendrait la précipitation trop rapide et le produit perdrait de son homogénéité. Le chlo-

rure de calcium doit être ajouté en dernier lieu, sinon l'addition d'acide fluorhydrique donnerait simplement un précipité gélatineux de fluorure de calcium.

Signalons que dans bien des cas un ou deux lavages à l'eau, précédant le lavage à l'alcool, amène une purification du produit, les octaèdres étant beaucoup moins solubles dans l'eau que la plupart des précipitations étrangères. Ce lavage à l'eau élimine notamment les petites quantités de sulfate de calcium entraînées et aussi les sulfates alcalins, si on avait utilisé les aluns de potasse, d'ammoniaque ou de soude pour la préparation. On sait en effet que ces sels sont fort peu solubles dans l'alcool.

Enfin, ajoutons qu'on pourrait à la rigueur utiliser pour la préparation au lieu d'acide fluosilicique pur mais étendu à 10° B, des acides commerciaux plus concentrés à 30 ou 40° B, en ajoutant alors du sulfate d'aluminium pour le cas où ils n'en contiendraient pas des doses suffisantes.

On obtient ainsi des rendements très élevés. Voici des formules qui nous ont donné 10 et 12 grs de produit :

SiF^6H^2 à 30°	50 cc.	SiF^6H^2 à 40°	50 cc.
HF à 40 %	12 cc.	HF à 40 %	16 cc.
$(SO^4)^3Al^2$ à 10 %.	30 cc.	$(SO^4)^3Al^2$ à 10 %.	40 cc.
$CaCl^2$ à 15 %	100 cc.	$CaCl^2$ à 15 %	100 cc.

CHAPITRE III

Propriétés générales du Composé

Le produit obtenu dans les divers procédés que nous venons d'indiquer se présente sous la forme d'une poudre blanche, cristalline, très douce au toucher.

Au microscope, il apparaît formé d'octaèdres parfaitement réguliers et suffisamment transparents pour qu'on puisse percevoir toutes les arêtes. Certains cristaux sont maclés par pénétration et forment alors des boules d'où émergent les pointes des octaèdres. La dimension des cristaux dépend de la durée de la cristallisation ; ils sont naturellement d'autant plus gros que la cristallisation est plus lente. On trouvera dans la planche page 24 quelques préparations microscopiques du composé.

Au microscope polarisant, ces cristaux restent toujours éteints en nicols croisés, quelle que soit l'orientation de la préparation. Ils dérivent donc du système cubique comme l'indiquait d'ailleurs leur forme régulière.

Insoluble dans l'alcool, l'éther et les autres dissolvants organiques, le produit est extrêmement peu soluble dans l'eau froide. Nous avons cherché quelle pouvait être cette solubilité en l'agitant avec un excès d'eau à la température ordinaire. Après 48 heures, l'évaporation d'un

certain volume du liquide nous a donné un résidu dont le poids correspond à une solubilité de 1 partie dans 7.250 parties d'eau. Cet essai n'a d'ailleurs qu'une valeur approximative parce que la dessiccation du résidu à 100° amène la perte d'un peu d'eau de cristallisation.

Agité avec de l'eau froide, le produit donne une solution qui ne se trouble que très lentement par addition de chlorure de baryum, mais le trouble se produit immédiatement si on a traité par l'eau bouillante.

Les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique étendus le dissolvent par contre facilement, surtout à chaud. Dans le cas de l'acide sulfurique, la solution précipite par refroidissement des aiguilles cristallines de sulfate de calcium.

L'acide sulfurique concentré le décompose avec production d'acide fluorhydrique et de fluorure de silicium.

Essais de pureté

Avant de faire l'analyse du produit, nous avons vérifié soigneusement sa pureté. L'uniformité des cristaux au microscope nous a servi surtout de critérium. Néanmoins nous avons essayé également les réactions des chlorures et des sulfates en agitant le corps avec de l'eau et traitant la solution obtenue par l'azotate d'argent et le chlorure de baryum.

Nous avons recherché également les sels alcalins retenus facilement par le composé, surtout s'il a été préparé avec des solutions d'alun. Pour cela, le produit calciné était repris par l'eau chaude et la solution traitée par un peu d'oxalate d'ammonium pour éliminer le calcium ainsi solubilisé. En évaporant ensuite à sec et calcinant, nous

avions les métaux alcalins comme résidu. Le potassium y était caractérisé par transformation en chloroplatinate et le sodium évalué par différence.

Dans certains échantillons préparés avec l'alun de potasse, nous avons trouvé ainsi jusqu'à 1,4 % de potassium.

Analyse qualitative du produit

Voici les essais qui nous ont permis d'identifier dans le produit outre l'eau de cristallisation, le silicium, le fluor, le soufre, le calcium et l'aluminium.

1) En chauffant un peu de produit dans un tube à essais bien sec, il se dépose de la silice sur les parois du tube, ce qui indique un dégagement *d'eau* et de *fluorure de silicium* et l'existence de fluosilicate dans le composé.

2) En chauffant dans un creuset de platine le produit additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et exposant aux vapeurs qui se dégagent une goutte d'eau maintenue à l'extrémité d'un agitateur, celle-ci se recouvre d'un voile de silice, preuve nouvelle de la présence de *fluor* et de *silicium*.

L'expérience recommencée en mêlant le composé avec un excès de silice donne un dégagement de fluorure de silicium beaucoup plus abondant. On peut en déduire que le fluor se trouve en excès notable par rapport au silicium et que le corps contient du fluorure à côté du fluosilicate.

3) En faisant fondre dans un creuset de platine un peu du produit mêlé de carbonate de sodium pur et sec et reprenant par l'eau, le filtrat acidulé par l'acide chlorhydrique et traité par le chlorure de baryum donne un précipité blanc dû à la présence de *sulfate*.

On pourrait craindre dans cet essai la précipitation de fluorure de baryum peu soluble dans l'acide chlorhydrique.

Pour confirmer sûrement l'existence de l'acide sulfurique, nous avons fait la réaction de l'hépar de soufre, c'est-à-dire chauffé le corps avec du carbonate de sodium pur en présence de charbon. Le résidu obtenu traité par de l'acide chlorhydrique étendu à fourni un dégagement d'acide sulfhydrique noircissant le papier plombique. Pour cette recherche, nous nous sommes servi de charbon de sucre pur, ayant remarqué que le noir de fumée et le noir animal donnaient presque toujours la réaction à blanc.

4) En évaporant une certaine quantité de produit en présence d'acide sulfurique concentré, sans calciner, et reprenant le résidu par un peu d'eau, la solution traitée par l'ammoniaque donne un précipité gélatineux d'*alumine*.

Nous nous sommes assuré que ce précipité n'était pas dû à de la silice en le filtrant sur filtre sans cendres, calcinant et traitant par un peu d'acide fluorhydrique et une goutte d'acide sulfurique; par évaporation et calcination le précipité se retrouvait inaltéré.

Une réaction plus probante encore consiste à faire l'alun de cœsium. Pour cela, un peu du précipité supposé d'alumine a été dissous dans l'acide sulfurique étendu. La solution évaporée en présence de quelques gouttes de solution de chlorure de cœsium a fourni les beaux octaèdres d'alun de cœsium.

5) Le résidu de l'évaporation en présence d'acide sulfurique dissous dans l'acide chlorhydrique donne après élimination de l'aluminium, tous les caractères du calcium. La solution précipite en effet, en milieu acétique, par l'oxalate d'ammonium. Elle donne avec le carbonate

d'ammonium un précipité qui, dissous dans l'acide acétique étendu, ne donne rien avec le bichromate d'ammonium acétique. Par addition ensuite d'ammoniaque et d'alcool à 60°, il ne se produit encore aucun trouble, mais le ferrocyanure de potassium détermine dans la liqueur la formation d'un précipité de ferrocyanure double, ce qui démontre bien l'existence du calcium à l'exclusion du baryum et du strontium.

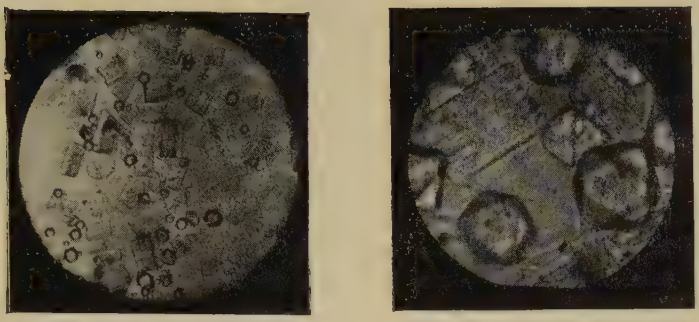
Calcination du composé

Calciné, il dégage de l'eau et du fluorure de silicium. Le résidu est variable suivant que l'on chauffe plus ou moins vite et des quantités plus ou moins grandes de produit, car l'eau de cristallisation se dégageant en même temps que le fluorure de silicium, une certaine quantité de silice provenant de l'action réciproque de ces deux corps reste dans le résidu. Rose a signalé le fait dans l'action de la chaleur sur les fluosilicates hydratés (1).

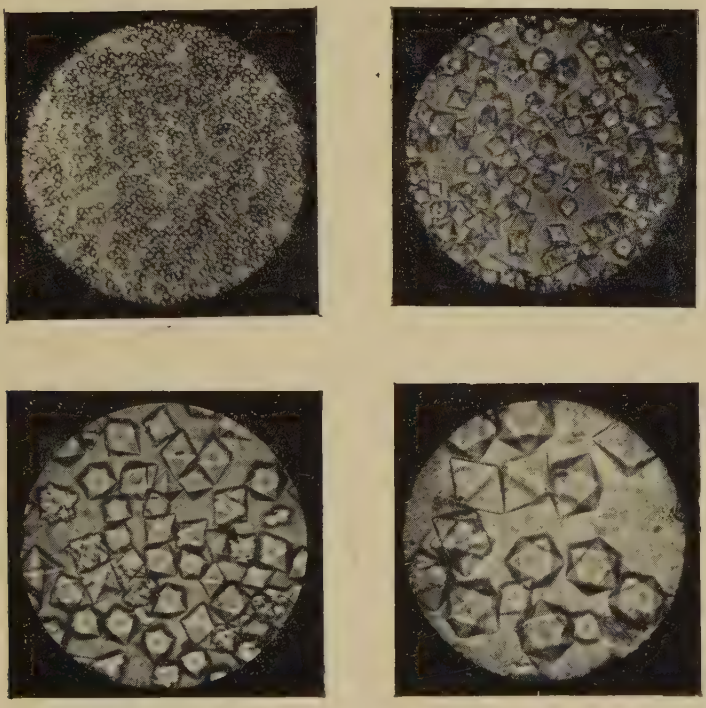
La décomposition du produit devient nette à partir de 140°. On détermine cette température en mettant 0 gr. 25 de corps dans un tube à essais bien sec et en le chauffant à côté d'un thermomètre dans un bain de glycérine. C'est à la température indiquée que l'on commence à voir un dépôt de silice sur les parois du tube.

La calcination en présence d'acide sulfurique donne des résultats plus constants. Toutefois, il faut chauffer suffisamment pour dissocier le sulfate d'alumine formé afin que le résidu soit constitué uniquement de sulfate de calcium et d'alumine.

(1) Rose : Traité complet de Chimie analytique, 1r vol, p. 650.



Produit résultant de l'action de l'acide fluorhydrique commercial sur le verre (gr. 125 et 780)



Sel de Calcium vu sous divers grossissements (80 à 780)

CHAPITRE IV

Analyse quantitative et Formule du Composé

Les résultats de l'analyse qualitative montrent déjà que le produit se comporte comme un corps renfermant du fluosilicate avec un excès de fluorure, fluorure de calcium sans doute, de l'acide sulfurique et de l'aluminium. Les résultats de l'analyse quantitative vont d'ailleurs nous permettre de départager ces éléments.

1° — Dosage de l'eau

Pour doser l'eau de cristallisation divers procédés ont été essayés. Laissé sous un dessiccateur, le produit n'accuse aucune perte de poids sensible. Placé dans une capsule de platine dans le vide en présence d'acide sulfurique, la perte de poids est assez faible, même après plusieurs jours.

Chauffé à l'étuve à 110°, il donne au bout d'une heure une perte de 5 %. Cette perte s'accentue avec le temps sans qu'on puisse arriver à un poids constant. Au microscope les cristaux apparaissent légèrement déformés.

En chauffant à température plus élevée, du fluorure

de silicium s'élimine avec l'eau comme il a été dit. Il n'est donc pas possible d'évaluer de cette façon l'eau de cristallisation.

Nous avons utilisé alors les procédés qui sont recommandés pour le dosage de l'eau dans les fluosilicates hydratés, c'est-à-dire la calcination en présence de magnésie ou de litharge. Cette dernière méthode nous a fourni les meilleurs résultats.

D'après Rose, si on ajoute à un fluosilicate six à huit fois son poids d'oxyde de plomb et si on chauffe le mélange, le produit laisse dégager toute son eau, alors que le fluor reste dans la masse

$$SiF^6M^2 + 3\ PbO = 2\ MF + 2\ PbF^2 + SioO^3Pb.$$

A cet effet, on mélange un poids déterminé de substance avec six fois son poids d'oxyde de plomb récemment calciné, on met le mélange dans un creuset de porcelaine taré, le recouvre d'oxyde de plomb et chauffe graduellement jusqu'au rouge. On pèse ensuite, la perte de poids indique l'eau dégagée.

Il est indispensable de s'assurer que l'oxyde de plomb employé, produit fréquemment carbonaté ou insuffisamment desséché, ne perd pas de poids par la chaleur, sinon il faudrait le calciner au préalable jusqu'à poids constant.

On effectue ce dosage encore plus exactement en pesant l'eau dégagée suivant les indications de Rose-Jannasch (1).

Nous avons utilisé pour cela un tube à réduction communiquant d'une part avec des tubes desséchants permettant l'introduction d'air bien sec dans l'appareil et d'autre part avec un tube absorbant préalablement taré et

(1) Treadwell, Chimie analytique, vol. II, p. 450.

renfermant dans une branche du chlorure de calcium sec. dans l'autre de la ponce sulfurique. Ce tube est suivi d'un autre garni également de substances desséchantes servant de témoin et réuni à un aspirateur. (fig.).

Le tube à boule est séché à l'étuve. On fait glisser la substance dans la boule par l'ouverture la plus large, puis on introduit de la même façon six à huit fois son poids d'oxyde de plomb calciné. On mélange avec précau-

tion en faisant tourner le tube. On introduit encore un peu d'oxyde de plomb pour recouvrir le tout. La partie renflée du tube est entourée d'une toile métallique et chauffée lentement pendant que l'on fait passer dans l'appareil un courant d'air sec. A la fin, on promène la flamme sous le large tube pour chasser l'eau qui a pu s'y condenser. Quand toute l'eau est chassée dans le tube à chlorure de calcium, on laisse refroidir dans le courant d'air et on note l'augmentation de poids.

Nous avons taré également le tube à boule dont la perte de poids était égale à l'augmentation de poids du tube à chlorure de calcium, lorsque l'oxyde de plomb était bien calciné au préalable. On avait ainsi une vérification de l'exactitude du dosage.

Voici quelques résultats obtenus par ces diverses méthodes :

H^2O % : 30 — 32,15 — 28,13 — 30,97
32,2 — 29,7 — 30,8

2° — Dosage du Fluor

Nous avons dosé le fluor dans le produit soit par pesée à l'état de fluorure de calcium, soit à l'état de fluorure de silicium, suivant la méthode indiquée par FRESENIUS.

Le premier procédé est long et délicat. Le second est plus rapide, il permet des dosages en série, mais il nécessite un appareillage assez compliqué.

Dosage par désagrégation.

On sait que le fluorure de calcium ne se désagrège qu'incomplètement par fusion avec les carbonates alcalins. Cependant si on l'additionne de silice et d'un grand excès de carbonate de sodium, tout le fluor et une grande partie de la silice passent en solution à l'état de fluorure et de silicate de sodium, tandis que le calcium reste dans le résidu sous forme de carbonate. L'addition de silice est naturellement inutile lorsque le corps analysé en renferme suffisamment.

Voici comment nous avons opéré :

0 gr. 50 de substance sont additionnés de 0 gr. 50 de silice et de 4 grs de carbonate de sodium ou du mélange CO^3Na^2 CO^3K^2 plus fusible. On fait fondre doucement dans un creuset de platine et on maintient la fusion une demi-heure. On saisit alors le creuset au moyen d'une pince et on le plonge encore rouge dans l'eau froide, en évitant toute rentrée d'eau. Ce refroidissement brusque amène une contraction du culot qui se désagrège alors facilement. On le reprend par l'eau bouillante, on filtre

et lave le résidu. La majeure partie de la silice contenue dans la solution est éliminée par précipitation au moyen du carbonate d'ammonium. Après un repos de 24 heures, on filtre et lave soigneusement le précipité gélatineux de silice. Le filtrat et les liqueurs de lavage sont évaporés au bain-marie; le résidu repris par l'eau, on filtre, neutralise exactement la solution par l'acide chlorhydrique à l'ébullition, puis après addition d'une petite quantité de solution de carbonate de sodium, on précipite à chaud par un excès de chlorure de calcium. On obtient un précipité de fluorure et de carbonate de calcium, ce dernier facilitant la filtration qui, sans cela, serait très lente. Le précipité est lavé, séché, calciné, puis repris par l'acide acétique étendu qui transforme le carbonate en acétate soluble. On évapore la solution au bain-marie, traite par l'eau la masse desséchée, filtre et lave le résidu. Celui-ci est enfin séché, calciné et pesé.

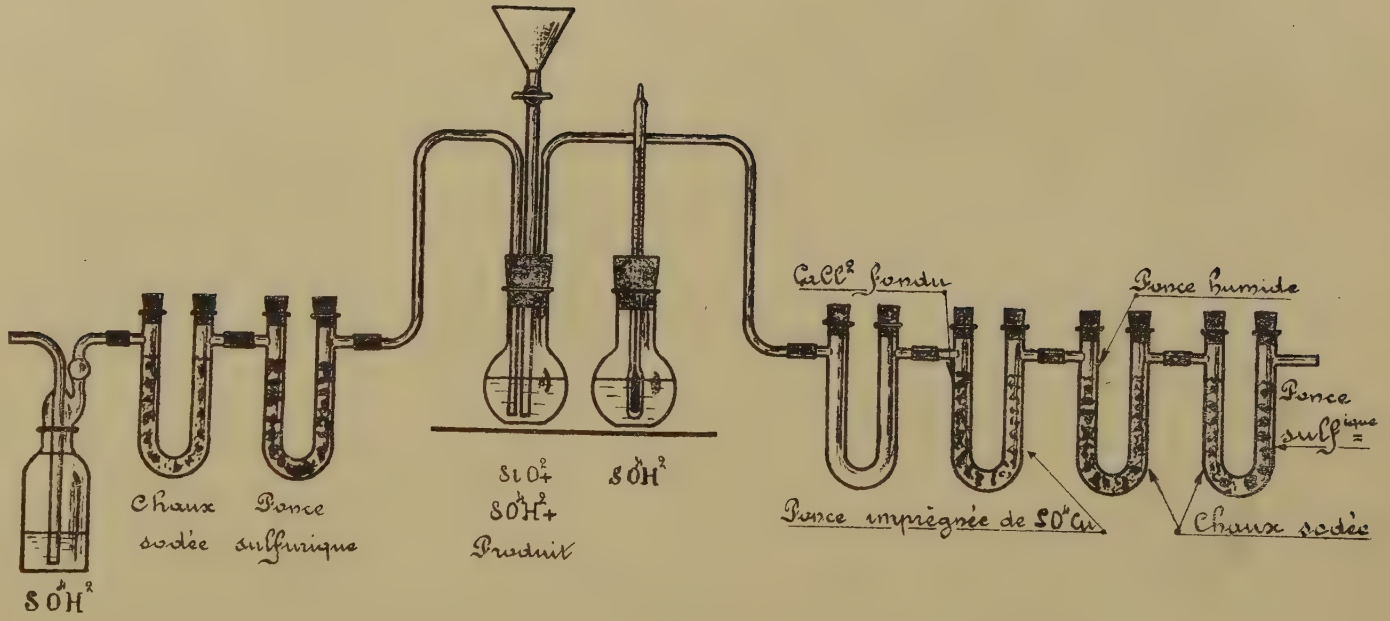
Il faut toujours s'assurer de la pureté du fluorure de calcium obtenu. Pour cela, on l'évapore en présence d'un peu d'acide sulfurique concentré, on calcine et pèse le sulfate de calcium résultant

1 gr. de CaF^2 donne 1.7434 de SO^4Ca.

Dosage à l'état de SiF^4 par le procédé de Fresenius (1).

Le procédé repose sur les faits suivants: la plupart des fluorures, tous ceux attaquables par l'acide sulfurique, chauffés avec cet acide en présence d'un excès de silice, dégagent leur fluor à l'état de fluorure de silicium. Ce gaz est absorbé dans des tubes tarés renfermant de la ponce humide, leur augmentation de poids permet de calculer la quantité de fluor contenue dans l'échantillon

(1) Fresenius : Traité d'analyse quantitative. Traduction française, 1r vol , p. 363.



Appareil pour le dosage du fluor

traité. La méthode exige pour donner des résultats exacts que les conditions précisées par l'auteur soient rigoureusement suivies.

La silice utilisée doit être calcinée au préalable pour détruire les matières organiques et décomposer les carbonates alcalino-terreux qu'elle renferme assez souvent et qui donneraient avec l'acide sulfurique du gaz carbonique. Celui-ci serait absorbé par la chaux sodée qui complète la ponce humide destinée à recueillir le fluorure de silicium.

L'appareil que nous avons utilisé comprenait tout d'abord un flacon laveur à acide sulfurique concentré et deux tubes en U, l'un contenant de la chaux sodée, l'autre de la ponce sulfurique, destinés à dépouiller l'air introduit des poussières atmosphériques et de toutes traces de vapeur d'eau et de gaz carbonique. A la suite, le ballon à réaction : ballon de 250 cc., à large col muni d'un bouchon percé de trois ouvertures, l'une donnant accès à l'air sec, la seconde permettant la communication avec les tubes absorbants, la troisième livrant passage à un tube à brome pour l'introduction de l'acide sulfurique. Il importe en effet de n'introduire cet acide que lorsque l'appareil est complètement disposé car il fait dégager, même à froid, le fluorure de silicium du fluosilicate de calcium.

Le ballon est placé sur une plaque métallique à côté d'un autre identique contenant de l'acide sulfurique et muni d'un thermomètre afin de contrôler la température. Les deux ballons seront chauffés ainsi pareillement.

L'air et les gaz dégagés devront ensuite traverser un tube en U vide, puis un autre renfermant d'un côté du chlorure de calcium fondu, de l'autre de la ponce imprégnée de sulfate de cuivre anhydre. Ces tubes sont destinés à retenir l'acide sulfurique entraîné par le courant ga-

zeux, le sulfate de cuivre absorbant l'acide chlorhydrique que l'acide sulfurique pourrait faire dégager au chlorure de calcium. Vient après le tube taré contenant dans une branche de la pierre ponce imbibée d'eau et dans l'autre de la chaux sodée. Le fluorure de silicium donne avec l'eau de l'acide fluosilicique et de la silice gélatineuse d'après la réaction

$$3\ SiF^4 + 2\ H^2O = 2\ SiF^6H^2 + SiO^2.$$

L'appareil se termine par un dernier tube rempli à moitié de chaux sodée, à moitié de ponce sulfurique. Taré également, il servira de tube témoin et permettra de constater si l'absorption du fluorure de silicium a été complète. Pendant l'opération, ce tube est mis en communication avec un aspirateur, par exemple un grand flacon plein d'eau que l'on fait couler goutte à goutte.

Naturellement, tous ces tubes, de même que la laine de verre séparant les produits, doivent être séchés soigneusement à l'étuve. Pour la pesée, les tubes absorbants sont obstrués par de petits capuchons de caoutchouc.

On commence par faire marcher l'appareil à blanc en chauffant par exemple pendant une heure dans un courant d'air sec, les proportions de silice et d'acide utilisés dans le dosage. Les tubes tarés ne doivent accuser aucune augmentation de poids.

On met alors dans le ballon 1 gr. de substance et 3-4 grs d'un mélange de silice et de sable calcinés. On ferme l'apareil et introduit par l'entonnoir 40 cc. d'acide sulfurique concentré. On fait passer un courant d'air modéré et chauffe lentement jusqu'à 160°. Au bout d'une heure on cesse le feu, laisse refroidir dans le courant d'air et pèse le tube taré. Généralement, l'opération est terminée. Pour s'en assurer, on remonte l'appareil et le fait marcher encore un certain temps pour voir s'il n'y a plus augmentation de poids.

Nous avons par ce procédé, ainsi que par la méthode par désagrégation, effectué un certain nombre de dosages de fluor. Voici quelques résultats :

F % : 28,9 — 30,2 — 28,88 — 27,69 — 27,7 — 30,5

3° — Dosage du Silicium

Le dosage du silicium en présence de fluor présente comme on le sait certaines difficultés. On ne peut comme d'ordinaire insolubiliser la silice par évaporation à sec en présence d'acide chlorhydrique quand le produit contient en même temps des fluorures, une partie du silicium s'éliminant dans ces conditions à l'état de fluorure de silicium.

Les auteurs indiquent en pareil cas de procéder ainsi : le composé est désagrégé par les carbonates alcalins. Une partie de la silice passe en solution avec le fluor; après neutralisation, on l'insolubilise par addition de carbonate d'ammonium et repos prolongé. On complète ensuite cette précipitation suivant les indications de Berzelius en faisant bouillir la liqueur filtrée avec une solution ammoniacale d'hydrate de zinc. Quant au résidu, il est traité par l'acide chlorhydrique, par évaporation à sec et reprise par l'eau acidulée on obtient la dernière partie de silice.

En suivant ces indications, nous avons obtenu des chiffres très peu concordants. Cela tient à ce que dans la désagrégation de notre produit, la majeure partie de la silice reste à l'état insoluble avec une certaine quantité de fluorure de calcium qui, lui-même, comme nous l'avons rappelé précédemment, est difficilement décomposé par les carbonates alcalins. Lorsque nous traitions ensuite ce résidu par de l'acide chlorhydrique, il y avait des pertes variables en silicium sous forme de fluorure.

Nous avons donc du procéder différemment et voici les méthodes que nous avons utilisées :

Dosage du silicium à l'état de SiF^4.

D'après Rose (1) « quand on verse de l'acide sulfurique concentré sur un fluosilicate il se dégage rapidement du gaz fluosilicique et ce n'est ordinairement que lorsque l'on chauffe que le gaz fluorhydrique se dégage. C'est ce qui se présente pour le fluosilicate de calcium qui est décomposé même à température ordinaire par l'acide sulfurique concentré, tandis que le fluorure de calcium, même en poudre, ne dégage qu'à une température un peu élevée du gaz fluorhydrique par l'acide sulfurique concentré ».

Il nous suffisait donc de traiter le composé dans l'appareil décrit plus haut par l'acide sulfurique à froid, de recueillir et d'évaluer le fluorure de silicium produit pour en déduire la richesse en silicium.

En opérant avec 1 gr. de produit, 40 cc. d'acide sulfurique et faisant passer pendant 1 heure le courant d'air sec, nous avons recueilli une quantité de fluorure correspondant à 4,3 % de silicium. L'appareil ne présentait aucune trace d'attaque par l'acide fluorhydrique. Nous avions vérifié d'ailleurs que du fluorure de calcium pur traité par l'acide sulfurique dans les mêmes conditions ne donnait après une heure aucune augmentation de poids du tube taré.

Le dosage du silicium terminé, on peut ajouter dans le ballon un excès de silice et chauffer une heure à 160° pour évaluer ce qu'il reste de fluor et avoir parallèlement un dosage de fluor total.

(1) Rose : Traité complet de Chimie analytique, 1° vol. p.17 et 647.

Dosage du Silicium par précipitation.

Ce dosage est basé sur ce que l'ammoniaque en excès donne avec l'acide fluosilicique un précipité abondant de silice (1).

2 grs de produit sont dissous dans l'acide sulfurique au 1/10 à chaud. La solution additionnée d'alcool laisse déposer le calcium à l'état de sulfate. Le filtrat contient le silicium à l'état d'acide fluosilicique avec de l'acide fluorhydrique du sulfate d'aluminium et l'excès d'acide sulfurique. On y ajoute un léger excès d'ammoniaque porte à l'ébullition et laisse reposer 24 heures, puis on recueille le précipité formé d'alumine et de silice. Ce précipité est lavé, séché, calciné et pesé. On le traite alors par un peu d'acide fluorhydrique pur, 2-3 gouttes d'acide sulfurique; on évapore, calcine et pèse de nouveau. La perte de poids donne la silice et par suite le silicium de la prise d'essai.

Le résidu final contient l'aluminium à l'état d'alumine, mais il est souvent mélangé d'un peu de sulfate de calcium. Il suffit pour le purifier de fondre avec du sulfate acide de potassium, de reprendre par l'eau et de précipiter à nouveau par l'ammoniaque, ce qui donne en même temps un dosage d'aluminium.

Le dosage du silicium par ce procédé a donné un résultat un peu plus faible que par la méthode précédente, soit 4 %. Il faut éviter autant que possible l'emploi de récipients en verre. Nous avons opéré dans des capsules d'argent et de platine.

(1) Voir Rose : Traité complet de Chimie analytique, 1er vol. p. 64 .

4° — Dosage de l'acide sulfurique

C'est le dosage du sulfate qui offre le plus de difficultés, car il est fort difficile d'éviter les précipitations étrangères.

Par simple dissolution du produit dans l'acide chlorhydrique, puis précipitation par le chlorure de baryum après dilution, on a des résultats trop faibles, le sulfate de baryum étant légèrement soluble dans l'excès d'acide employé pour dissoudre le composé et surtout dans l'acide fluosilicique formé.

Il semble préférable, comme l'indiquent les traités dans des cas semblables, de désagréger par du carbonate de sodium. 0 gr. 50 de produit sont à cet effet fondus avec 3 grs de carbonate de sodium ou d'un mélange de carbonate de sodium et de potassium, la fusion est maintenue une demi-heure, puis le produit repris par l'eau filtré et lavé soigneusement. La solution est neutralisée par l'acide chlorhydrique, bouillie pour chasser le gaz carbonique et traitée en milieu légèrement chlorhydrique à l'ébullition par la solution de chlorure de baryum au 1/10. Mais la difficulté vient de ce que si on n'acidule pas suffisamment, on risque la précipitation de fluorure de baryum peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, et qu'avec un excès d'acide on peut redouter la dissolution d'une petite quantité de sulfate de baryum. Enfin, la précipitation s'effectuant en présence d'une grande quantité de sels alcalins, il y a presque toujours entraînement de ces derniers. On s'en rend compte en vérifiant la pureté du précipité. Très souvent, le sulfate de baryum ainsi obtenu contenait des quantités appréciables de chlorures non éliminables par lavage (1). Repris par un peu d'eau,

(1) Treadwell : Chimie analytique, 2e vol. p. 433.

il donne une solution précipitant par le nitrate d'argent et le chlorure de baryum.

On constate d'ailleurs pendant la calcination la fusion d'une partie du précipité. En traitant par de l'acide sulfurique il y a dégagement de vapeurs acides venant de l'attaque des chlorures et sans doute aussi du fluorure de baryum. Si on évapore ensuite à sec et si on calcine, il y a augmentation de poids due à la transformation en sulfates.

Nous avons essayé de remplacer la désagrégation par une longue ébullition avec une solution de carbonate de sodium, mais le procédé présentait les mêmes inconvénients.

Nous avons trouvé les chiffres suivants :

SO^4 % : 10,7 — 10,66 — 10,59 — 12,36 — 12,77
12,19 — 11,4 — 11,75

Ces résultats, variant entre 10,5 et 12,7 %, n'offraient aucune garantie. Nous nous sommes appuyé surtout pour évaluer ce corps sur l'analyse d'un composé isomorphe dans lequel le soufre était remplacé par le sélénium, le dosage de cet élément étant plus facile à réaliser, comme nous le verrons plus loin.

5° — Dosage de l'aluminium

Il faut opérer sur une quantité assez importante de produit, étant donné sa faible teneur en aluminium.

Nous avons vu à propos du dosage du silicium par précipitation un premier moyen d'évaluer cet élément. On trouve sensiblement les mêmes résultats par le procédé suivant :

2 grs au moins de substance sont traités dans une

capsule de platine par de l'acide sulfurique concentré. On chauffe doucement pour éliminer d'abord le silicium et le fluor, puis pour chasser l'excès d'acide, mais sans aller tout à fait à sec afin d'éviter la décomposition du sulfate d'aluminium. La masse est ensuite reprise par l'eau chaude ou par l'eau chlorhydrique et la solution obtenue précipitée par un léger excès d'ammoniaque. L'alumine formée est lavée, séchée, calcinée et pesée.

Lorsque dans ce dosage on reprend les sulfates par de l'acide chlorhydrique étendu, il y a dissolution d'une assez forte quantité de calcium dont une partie peut être entraînée dans le précipité ammoniacal si la liqueur est insuffisamment diluée ou si l'ammoniaque est carbonatée. Aussi est-il prudent dans ce cas de contrôler la pureté de l'alumine en faisant fondre avec du sulfate acide de potassium, reprenant par l'eau et précipitant à nouveau par l'ammoniaque.

Les résultats obtenus : 2,76 — 2,7 — 2,1 % indiquaient une teneur moyenne égale à 2,5 % en Al.

6° — Dosage du calcium

Nous avons aussi effectué ce dosage de différentes façons :

1° Un échantillon du produit est traité comme précédemment par de l'acide sulfurique. Les sulfates formés sont dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, l'alumine précipitée par l'ammoniaque, puis le calcium par l'oxalate d'ammonium.

L'oxalate de calcium est recueilli sur filtre sans cendres, lavé, séché et calciné dans une capsule tarée. En chauffant seulement au rouge sombre, il y a transformation en carbonate de calcium qu'on peut peser. Mais on

peut craindre en procédant ainsi, soit une transformation incomplète de l'oxalate en carbonate, soit une décomposition partielle du carbonate en chaux. Nous avons préféré, comme l'indiquent d'ailleurs la plupart des auteurs, dissoudre le produit calciné sans précautions particulières dans un peu d'acide chlorhydrique et évaporer la liqueur obtenue avec quelques gouttes d'acide sulfurique afin de transformer en sulfate de calcium très stable à chaud.

2° Dosage *par désagrégation.* Le produit désagrégé par les carbonates alcalins est repris par l'eau. La solution sert au dosage de SO^4, le résidu renfermant avec de la silice la totalité de la chaux est traité par de l'acide chlorhydrique. On évapore à sec au bain-marie, reprend par de l'eau acidulée et dans la solution filtrée, le calcium est précipité, comme dans l'essai précédent, par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammonium.

3° Dosage par précipitation du sulfate de calcium *à l'aide de l'alcool.*

0 gr. 50 de produit sont dissous dans l'acide sulfurique au 1/10 à chaud. La solution additionnée de quatre volumes d'alcool fort est abandonnée jusqu'au lendemain. Le précipité de sulfate est recueilli sur filtre, lavé à l'alcool à 70°, séché, calciné et pesé.

Ces trois méthodes nous ont donné des résultats très concordants :

Ca % : 18,87 — 18,6 — 19 — 19,2 — 19,11 — 19,17

FORMULE DU COMPOSE

Les résultats obtenus dans ces divers dosages nous ont conduit à considérer le produit comme un sel triple formé de fluosilicate de calcium, de fluorure de

calcium et de sulfate d'aluminium avec de l'eau de cristallisation.

Pour fixer les coefficients de ces divers corps, nous nous sommes également aidés des chiffres fournis par l'analyse des composés isomorphes obtenus comme il sera indiqué plus loin et dans lesquels le calcium est remplacé par le strontium, l'aluminium par le fer, le soufre par le sélénium.

Dans tous ces produits, on constate que pour deux atomes d'aluminium ou de fer, il y a très sensiblement douze atomes de calcium ou de strontium et quarante de fluor.

La formule de ce sel serait donc la suivante :

$$4\,SiF^6Ca + 8\,CaF^2 + (SO^4)^3Al^2 + 45\,H^2O.$$

Les chiffres ci-dessous la justifient :

	Composition théorique o/o	Composition trouvée o/o
Si.	4,472	4 — 4,3
F	30,351	27,7 — 30,5
Ca.	19,169	18,6 — 19,2
SO^4	11,501	10,6 — 12,77
Al	2,154	2,1 — 2,76
H^2O	32,348	28,13 — 32,2

CHAPITRE V

Sur un sel isomorphe de Strontium

Une sel isomorphe de strontium peut être obtenu dans des conditions analogues. Cependant sa production par l'acide fluosilicique, le chlorure de strontium et l'alcool est plus irrégulière que celle du sel de calcium. On évite plus difficilement des précipitations étrangères et les octaèdres sont souvent accompagnés d'aiguilles ou de belles plaques cristallines. Le fluosilicate et le sulfate de strontium beaucoup moins solubles que les sels correspondants de calcium ont toujours tendance à cristalliser.

Il est préférable d'utiliser pour la préparation le second procédé indiqué à propos du sel de calcium. Nous avons donc ajouté successivement dans une capsule d'argent :

50 cc. SiF^6H^2 pur à 10° B.
4 cc. HF pur à 40 %.
15 cc. Sulfate d'aluminium à 10 %.
100 cc. Chlorure de strontium cristallisé à 15 %.

Bien que cela ne soit pas indispensable, il y a intérêt à laisser reposer le mélange une douzaine d'heures. Le produit y gagne en homogénéité, les cristaux sont plus beaux et les rendements meilleurs.

Le précipité est lavé à l'alcool, puis à l'éther anhydre et abandonné comme précédemment à l'évaporation spontanée.

Il importe d'utiliser pour cette préparation des réactifs purs, exempts notamment de calcium, sinon en raison de l'isomorphisme on obtiendrait un mélange des deux sels et l'analyse donnerait des indications inexactes.

Le lavage par décantation est parfois très long, le produit se séparant lentement. On peut, pour gagner du temps, effectuer les lavages à l'alcool et à l'éther sur filtre en s'aidant de la trompe.

Les doses indiquées nous ont donné 6 grs à 6 gr. 50 d'un produit homogène, parfaitement cristallisé en beaux octaèdres du système cubique.

Analyse du composé

Le composé présente les mêmes caractères que le sel de calcium. Il est également très peu soluble dans l'eau, mais soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique étendus. Les solutions abandonnent ensuite du sulfate de strontium. L'acide sulfurique concentré le décompose à chaud avec dégagement de fluorure de silicium et d'acide fluorhydrique.

L'analyse se fait par les méthodes qui ont été indiquées plus haut.

L'eau est dosée par la méthode de Rose-Jannasch : calcination avec de l'oxyde de plomb et augmentation de poids d'un tube à chlorure de calcium taré.

Résultats trouvés : 24,4 — 26, en H^2O %.

Le fluor s'évalue par le procédé de Frésenius ou par désagrégation en présence d'un peu de silice et d'un

excès de carbonate de sodium. La désagrégation du fluorure de strontium est plus facile que celle du fluorure de calcium. Elle semble assez complète même sans addition de silice.

Résultats trouvés : 23,5 — 22,8 — 23,3 — 24,4 en F %

Le silicium ne peut se doser à l'état de fluorure de silicium par le procédé que nous avons indiqué pour le sel de calcium. En effet, le fluorure de strontium est décomposé déjà à froid par l'acide sulfurique concentré ; nous avons vu que le fluorure de calcium ne donnait rien dans ces conditions.

Le silicium a donc été dosé de la manière suivante : 1 gr. de produit est dissous dans une capsule de platine par l'acide chlorhydrique au 1/5 chaud. On ajoute une petite quantité d'acide sulfurique et laisse reposer. Le sulfate de strontium est séparé par filtration et la solution additionnée d'un léger excès d'ammoniaque. Le précipité formé d'alumine et de silice est lavé, séché, calciné et pesé. On le reprend ensuite par l'acide fluorhydrique et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, évapore à sec et calcine de nouveau. La perte de poids donne la silice et permet de déduire le silicium.

Résultats trouvés : 3,36 — 3,82 — 3,78 en Si %

Le résidu peut servir à évaluer l'alumine, mais il est bon dans ce cas de le purifier par fusion avec du sulfate acide de potassium et reprécipitation.

Le *dosage de l'acide sulfurique* s'effectue comme dans le sel de calcium et présente d'ailleurs les mêmes difficultés.

Résultats trouvés : 8,7 — 11,6 — 10,12 en SO^4 %.

L'aluminium peut s'évaluer comme nous venons de le dire ou encore en évaporant 2 grs de produit dans une

capsule de platine en présence d'acide sulfurique, reprenant par de l'eau et de l'acide sulfurique étendu et précipitant par l'ammoniaque.

Résultats trouvés : 2,2 — 1,9 — 1,8 — 1,9 en Al %

Le strontium se dose très facilement en raison de la faible solubilité de son sulfate. Les méthodes suivantes donnent des résultats à peu près identiques :

1° *Evaporation en présence d'acide sulfurique concentré.* — Le résidu est formé de sulfate de strontium et de sulfate d'aluminium. On reprend par l'acide sulfurique dilué. Le sulfate d'aluminium passe en solution, le sulfate de strontium reste insoluble : il suffit de le sécher, de le calciner et de le peser.

2° *Dissolution dans un acide* et précipitation du sulfate en présence d'alcool. 0 gr. 50 de produit sont dissous dans l'acide chlorhydrique au 1/5. On ajoute 5 cc. d'acide sulfurique au 1/10 et un volume d'alcool à 95°. Le précipité est lavé à l'alcool et calciné.

3° *Ebullition avec l'acide sulfurique au* 1/10. — On a un dépôt de sulfate de strontium. Dans la solution on peut précipiter l'alumine et la silice par l'ammoniaque et les doser.

4° *Désagrégation* par le carbonate de sodium et reprise par l'eau. Le résidu calciné est traité par l'acide chlorhydrique et évaporé à sec au bain-marie pour insolubiliser la silice. On traite par l'eau légèrement chlorhydrique et filtre. Dans la solution obtenue on peut doser le strontium soit à l'état de sulfate après addition d'acide sulfurique au 1/10 et de 1 volume d'alcool fort ; soit par précipitation au moyen de carbonate ou d'oxalate d'ammonium et transformation ultérieure en sulfate.

Résultats trouvés : 33 — 33,8 — 33,9 — 33,9 — 34,2
34,57 — 34 en Sr %.

Les chiffres obtenus confirment la formule

$$4\,SiF^6Sr + 8\,SrF^2 + (SO^4)^3Al^2 + 45\,H^2O.$$

	Proportions théoriques o/o	Proportions trouvées o/o
Si	3,642	3,36 à 3,82
F.	24,713	22,8 — 24,4
Sr.	34,183	33, — 34,5
So^4.	9,365	8,7 — 11,16
Al.	1,756	1,8 — 2,2
H^2O.	26,339	24,4 — 26,

La calcination en présence d'acide sulfurique doit donner 74,97 % de résidu formé de

$$12\,SO^4Sr + Al^2O^3.$$

Nous avons obtenu 75,2 %.

Nous avons cherché sans succès à produire des sels analogues de baryum et de plomb. Cela tient sans doute à l'insolubilité des sulfates et fluosilicates correspondants lesquels précipitent immédiatement.

CHAPITRE VI

Autres sels isomorphes

1) Remplacement de l'aluminium par le fer.

Nous avons préparé deux sels semblables aux précédents dans lesquels l'aluminium était remplacé par le fer au maximum.

Ces corps sont isomorphes. En effet, non seulement ils cristallisent de même, possèdent des constitutions chimiques semblables, mais ils peuvent syncristalliser ensemble.

Le sel de strontium et de fer est celui qui s'obtient le plus facilement et dans les mêmes conditions que le sel de calcium et d'aluminium. Toutefois, le premier procédé à l'alcool est peu recommandable, il se fait en même temps des cristallisations de sulfate de strontium. La seconde méthode par contre réussit parfaitement. On mélange donc dans une capsule d'argent :

50 cc. Acide fluosilicique pur à 10° B.
10 cc. Acide fluorhydrique pur à 40 %.
20 cc. Solution de sulfate ferrique à 10 %.
100 cc. Sol. de chlorure de strontium crist. à 15 %.

On laisse reposer 12 heures. Le précipité est formé alors de magnifiques octaèdres. Il se lave facilement par

décantation à l'alcool faible. Le lavage est terminé quand les liqueurs ne donnent plus de coloration au sulfocyanate d'ammonium ni de trouble par le nitrate d'argent. Comme précédemment, un lavage préalable à l'eau peut amener une purification du produit en dissolvant les précipitations étrangères. On sèche à l'éther après lavage à l'alcool fort et on obtient après dessiccation à l'air 8 gr. 50 d'un produit homogène.

Il est important de vérifier l'absence d'aluminium dans les produits employés. L'acide fluosilicique vendu pur à 10° « pour analyses » en contient presque toujours et il y a à craindre que le sel de fer renferme alors le sel isomorphe d'aluminium. Nous nous sommes servi pour la préparation du corps destiné à l'analyse d'un acide fluosilicique préparé au laboratoire en recevant du fluorure de silicium dans l'eau et filtrant la silice formée.

Propriétés du Composé

Le produit a le même aspect que les précédents. Il est plus soluble dans l'eau et les acides étendus que le composé correspondant d'aluminium : agité 48 heures avec de l'eau à température ordinaire, il accuse une solubilité égale à 1 p. pour 1.250 p. d'eau.

Les solutions acides légèrement jaunâtres, présentant tous les caractères des sels ferriques : précipité rouille avec l'ammoniaque, précipité de bleu de prusse avec le ferrocyanure de potassium ; coloration rouge sang avec les sulfocyanates alcalins.

Si on chauffe un peu du produit dans un tube à essais bien sec, il se dépose de la silice sur les parois du tube et le résidu est teinté en rouge brique par l'oxyde de fer.

Le *fer* et le *strontium* se dosent de la manière suivante : 1 gr. de produit est chauffé doucement en présence d'acide sulfurique concentré. Le résidu non calciné est

repris par l'acide sulfurique au 1/10. On filtre. Le filtrat traité par le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque donne un précipité rouille d'hydrate ferrique qu'on transforme en oxyde par calcination. Le résidu sur filtre est le sulfate de strontium qu'il suffit de calciner et peser. Il retient toutefois des traces de fer qui le colorent en rose et dont on n'arrive pas à se débarrasser.

On peut d'ailleurs doser le *strontium* et concurremment l'*acide sulfurique* par la méthode de désagrégation. En reprenant par l'eau le résultat de la fusion avec les carbonates alcalins, l'acide sulfurique passe en solution et peut y être dosé comme d'ordinaire. Quant au strontium, il reste dans le résidu avec le fer et la majeure partie de la silice. Ce résidu est traité par de l'acide chlorhydrique puis la silice est insolubilisé par évaporation à sec, le fer précipité par l'ammoniaque et enfin le strontium par le carbonate d'ammonium. Le carbonate de strontium est enfin transformé en sulfate qui dans ces conditions est tout à fait exempt de fer.

Les résultats trouvés concordent bien avec la formule

$$4\,SiF^6Sr + 8\,SrF^2 + (SO^4)^3Fe^2 + 45\,H^2O.$$

	Chiffres théoriques o o	Chiffres trouvés o o
Strontium	33,55	33,1 - 33,7 -
Fer	3,57	3,36 - 3,65 - 3,88
SO^4	9,19	8,65 - 8,98 - 10,61
Calcination en présence d'SO^4H^2. . . .	75,42	75,5

Le sel de calcium correspondant est difficile à préparer pur en raison sans doute de sa plus grande solubilité dans l'eau ; en utilisant la précipitation par l'alcool, il se fait bien des octaèdres, mais toujours accompagnés de cristallisations étrangères. On obtient assez facilement pourtant le sel mixte de fer et d'aluminium avec calcium,

ce qui témoigne en faveur de l'isomorphisme de tous ces composés.

Ainsi, en employant les proportions suivantes :

25 cc. SiF^6H^2 à 10°,
2 cc. HF à 40 %,
5 cc. $(SO^4)^3Al^2$ à 10 %,
2 cc. $(SO^4)^3Fe^2$ à 10 %,
50 cc. $CaCl^2$ cristallisé à 15 %,

on a un précipité très homogène bien cristallisé comme toujours en octaèdres et dans lequel nous avons pu identifier avec le calcium à la fois le fer et l'aluminium.

Nous avons cherché également à substituer le chrome à l'aluminium et au fer. Malgré de multiples essais nous n'avons pu obtenir ces composés. Peut-être ces insuccès proviennent-ils également de leur solubilité plus grande, comme cela se présente pour les aluns. La solubilité de l'alun de chrome à 15° est en effet de 70 %, alors que celle de l'alun de fer est de 40 % et celle de l'alun d'alumine ordinaire de 10 %.

2) Remplacement du soufre par le Sélénium

Les analogies présentées par le sélénium et le soufre, l'existence notamment de nombreux aluns séléniques (1), nous ont incité à chercher à remplacer dans nos composés l'acide sulfurique par l'acide sélénique.

Les trois composés suivants ont été obtenus :

$4\ SiF^6Ca + 8\ CaF^2 + (SeO^4)^3Al^2 + 45\ H^2O$
$4\ SiF^6Sr + 8\ SrF^2 + (SeO^4)^3Al^2 + 45\ H^2O$
$4\ SiF^6Sr + 8\ SrF^2 + (SeO^4)^3Fe^2 + 45\ H^2O$

Ici encore le sel de calcium et de fer n'a pu être préparé, tout au moins avec des garanties suffisantes de pureté.

(1) C.R. 105-114-1887 par Fabre

Pour avoir ces corps il suffit de remplacer le sulfate d'alumine ou le sulfate ferrique par des proportions équivalentes de séléniate de sodium et de chlorure d'aluminium ou de chlorure de fer.

Il importe naturellement d'utiliser des acides fluosilicique et fluorhydrique purs exempts d'acide sulfurique, sous peine d'avoir des précipités renfermant à la fois soufre et sélénium.

Ces produits ont la même forme cristalline, les mêmes propriétés générales que leurs correspondants sulfuriques. Le sélénium peut s'y caractériser aisément de la façon suivante : un peu du produit est traité à l'ébullition par de l'acide chlorhydrique assez concentré, de manière à réduire l'acide sélénique en acide sélénieux : la liqueur étendue d'eau et additionnée de poudre de magnésium donne immédiatement un précipité rouge de sélénium.

Dosage du Sélénium.

Ce dosage présentait comme intérêt tout particulier de permettre, en s'appuyant sur l'analogie des formules, de vérifier la teneur en acide sulfurique des produits précédents, cet acide n'ayant pu être évalué très rigoureusement.

Pour le réaliser, nous avons préparé un produit bien pur en utilisant les proportions suivantes :

25 cc. Acide fluosilicique pur à 10° B,
2 cc. Acide fluorhydrique pur à 40 %,
7 cc. 5 d'une solution renfermant pour 100 cc. 30 grs de séléniate de sodium cristallisé à 10 H^2O et 7 gr. 50 de chlorure d'aluminium,
50 cc. d'une solution de chlorure de strontium à 15 %.

Le mélange effectué dans une capsule d'argent est abandonné à la cristallisation une douzaine d'heures puis le précipité est lavé et séché comme d'ordinaire. Le rendement est d'environ 4 grs pour les doses indiquées et le produit apparaît au microscope très homogène en beaux octaèdres.

2 grs sont alors placés dans un ballon de Kjeldahl avec 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré. On recouvre le col d'un entonnoir et on maintient une heure l'ébullition au moyen d'une très petite flamme. On transvase alors dans un verre de bohême, en dilue fortement et on fait passer jusqu'à saturation un courant de gaz sulfureux. On porte à l'ébullition et on recueille le sélénium sur un filtre sans cendres taré au préalable. Le précipité lavé à l'eau, puis à l'alcool, est séché à 100-110° jusqu'à poids constant. L'augmentation de poids du filtre n'indique pas cependant immédiatement la teneur en sélénium. En effet, il se produit par suite de la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique du sulfate de strontium dont une partie, variable avec l'acidité du milieu, reste avec le précipité. Pour en tenir compte, il suffit d'incinérer le filtre dans une capsule de porcelaine tarée. Le sélénium s'élimine à l'état d'anhydride sélénieux et il reste le sulfate de strontium dont le poids est défalqué du poids total précédemment trouvé. La différence donne le sélénium contenu dans 2 grs du produit.

Nous avons trouvé 7,2 et 7,4 % de sélénium, la quantité théorique indiquée par la formule étant 7,38 %.

CHAPITRE VII

Recherche des impuretés de l'acide fluosilicique par une réaction sensible

Nous avons déjà vu comment la formation des octaèdres permettait de rechercher dans l'acide fluorhydrique de faibles proportions d'acide sulfurique. Une réaction semblable va nous permettre de déceler dans l'acide fluosilicique la présence des impuretés les plus fréquentes, l'acide sulfurique et l'aluminium.

Pour rechercher l'acide sulfurique, DENIGÈS conseille de traiter par une solution de chlorure de strontium. Mais cette réaction est peu sensible à cause de la solubilité notable du sulfate de strontium dans l'acide fluosilicique.

Quant à l'aluminium que nous avons rencontré même dans l'acide commercial vendu comme pur, il peut s'identifier en évaporant une certaine quantité de l'acide en présence d'un peu d'acide sulfurique. Le résidu est repris par l'eau et la solution additionnée de chlorure de cœsium et d'une goutte d'acide sulfurique au 1/10 donne par concentration au bain-marie de beaux cristaux octaèdriques d'alun de cœsium.

La méthode que nous proposons repose sur les expé-

riences suivantes effectuées avec de l'acide fluosilicique très pur préparé spécialement :

1 cc. SiF^6H^2 pur + 2 cc. solution de $CaCl^2$ + 1 vol. alcool 60° ;	pas d'octaèdres
1 cc. SiF^6H^2 pur + 0 cc.1 $SO^4H^2N/1$ + 2 cc. $CaCl^2$ + 1 vol. alcool 60° ;	
1 cc. SiF^6H^2 pur + quelques gouttes solution $AlCl^3$ + 2 cc. $CaCl^2$ + 1 vol. alcool 60°	
1 cc. SiF^6H^2 pur + 0 cc.1 $SO^4H^2N/1$ + quelques gouttes sol. $AlCl^3$ + 2 cc. $CaCl^2$ + 1 volume alcool 60°	nombreux octaèdres
1 cc. SiF^6H^2 impur + 2 cc. $CaCl^2$ + 1 volume alcool	octaèdres

Pour rechercher les impuretés d'un acide fluosilicique, il suffira donc de mélanger 1 cc. d'acide, 2 cc. de solution de chlorure de calcium et 1 volume d'alcool à 60°. Pour la recherche de l'acide sulfurique, on ajoutera au préalable quelques gouttes d'une solution de chlorure d'aluminium et pour la recherche de l'aluminium quelques gouttes d'acide sulfurique dilué. Si l'examen du dépôt au microscope montre des octaèdres sans qu'il ait fallu ajouter d'aluminium ni d'acide sulfurique, c'est que l'acide fluosilicique examiné contient à la fois ces deux impuretés.

———o———

CONCLUSIONS

1° Nous avons dans le présent travail indiqué divers modes de production et de préparation d'un composé nouveau présentant au microscope l'aspect de beaux octaèdres dérivant du système cubique et auquel nous avons, après analyse, attribué la formule suivante :

$$4\,SiF^6Ca.\ 8\,CaF^2.\ (SO^4)^3Al^2.\ 45\,H^2O.$$

2° Nous avons montré que dans ce corps le calcium pouvait être remplacé par le strontium, l'aluminium par le fer, le soufre par le sélénium et, ainsi, apporté une contribution nouvelle à l'analogie des éléments précités.

3° Nous avons déduit de la production de ces sels cristallisés des réactions microchimiques faciles et sensibles, permettant de rechercher l'acide sulfurique et l'aluminium dans les acides fluorhydrique et fluosilicique commerciaux.

Bon à imprimer :
Le Président de la thèse,
C. VALLÉE

Vu :
Le Doyen,
C. DUBOIS

Le Recteur de l'Université,
CHATELET

Table des Matières

Pages

INTRODUCTION 7

CHAPITRE I.

Action de l'Acide fluorhydrique sur le verre. . 9

CHAPITRE II.

Procédé de préparation du Composé 15

CHAPITRE III.

Propriétés générales du Composé 19

Essais de pureté 20

Analyse qualitative du produit 21

Calcination du Composé 23

CHAPITRE IV.

Analyse quantitative et Formule du procédé . . 25

1° Dosage de l'eau 25

2° Dosage du fluor 28

3° Dosage du Silicium 33

4° Dosage de l'Acide sulfurique 36

5° Dosage de l'Aluminium 37

6° Dosage du Calcium. 38

Formule du Composé 39

CHAPITRE V.

Sur un Sel isomorphe de Strontium 41

Analyse du Composé 42

CHAPITRE VI.

Autres Sels isomorphes 47

1) Remplacement de l'Aluminium par le fer . . . 47

Propriétés du Composé 48

2) Remplacement du soufre par le Sélénium . . . 50

CHAPITRE VII.

Recherche des impuretés de l'Acide fluosilicique par une réaction sensible 53

Conclusions 55